

Nuovi Solventi Eco-Compatibili

Maurizio Selva

Università Cà Foscari Venezia, Dipartimento di Scienze Ambientali,

Calle Larga S. Marta 2137, 30123 Venezia

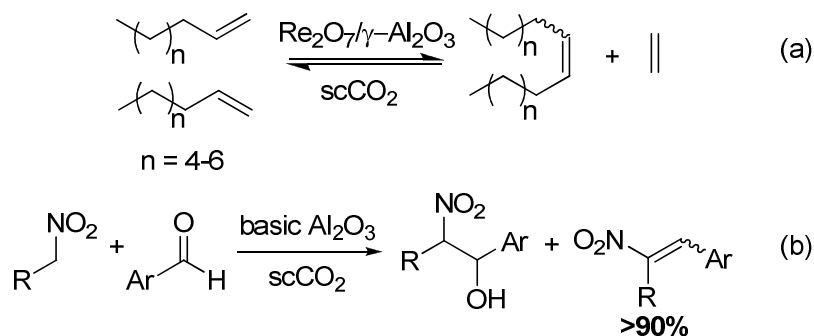
selva@unive.it

Nell'ultimo ventennio circa, contestualmente alla crescita della *Green Chemistry* come approccio moderno di sviluppo chimico sostenibile, una vastissima attività di ricerca è stata dedicata allo studio di nuovi solventi eco-compatibili, o più precisamente, all'indagine di applicazioni innovative di composti a ridotto impatto ambientale come solventi. La letteratura recente del settore identifica fondamentalmente quattro categorie di sostanze definibili *green solvents*: i) i fluidi supercritici, principalmente CO₂ ed acqua; ii) i liquidi ionici (ILs); iii) i solventi fluorurati; iv) i solventi derivanti da sorgenti rinnovabili. Si può intuire come la complessità e l'estensione di tale argomento ne rendano ardua qualsiasi trattazione, specialmente se limitata ai tempi della presente comunicazione. Per questa ragione, non si farà qui esplicito riferimento ai vantaggi/svantaggi di diverse tipologie di reazioni condotte nei principali tipi di solventi alternativi, ma l'intervento sarà invece, articolato in due parti distinte.

Nella prima, si affronterà il problema dell'eco-compatibilità dei solventi, attraverso una analisi del loro ciclo di vita (*Life Cycle Analysis*) che confronterà, in linea generale, differenti aspetti quali i metodi di sintesi, la distribuzione, gli impieghi e lo smaltimento dei *green solvents*. L'obiettivo di questo primo esame è fornire alcuni criteri guida per orientare, almeno preliminarmente, la scelta di un solvente o di una classe di mezzi di reazione, all'interno dell'enorme numero di possibilità offerte dalle categorie i)-iv) suindicate.

Nella seconda parte, verranno illustrati alcuni risultati dell'attività di ricerca che il nostro gruppo conduce nel settore dei solventi a basso impatto ambientale, con particolare riferimento ad uno studio originale recentemente avviato, sull'impiego di anidride carbonica liquida e supercritica (scCO₂), come solvente per importanti reazioni di formazione del legame C-C quali la metatesi di olefine e le reazioni di Henry/condensazione nitroaldolica. Entrambi questi processi sono stati ampiamente investigati per quanto attiene lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici, ma un'area ancora sostanzialmente inesplorata riguarda l'uso di solventi *eco-friendly* al posto di quelli convenzionalmente impiegati, tipicamente idrocarburi o clorurati leggeri. La scCO₂ si è mostrata particolarmente adatta a questo scopo, specie se combinata all'impiego di catalizzatori eterogenei, consentendo di favorire sia la cinetica di reazione che di variare la distribuzione dei prodotti finali (selettività). In particolare, si è osservato che: a) la *self*-metatesi di olefine terminali condotta in

scCO₂ solvente (35 °C, 90 bar; Schema 1, eq. a) procede con conversioni mediamente del 30% più elevate rispetto a quelle osservate in solventi liquidi convenzionali come toluene e *n*-eptano; (b) la selettività della condensazione nitroaldolica (formazione di nitroalcheni; Schema 1, eq. b) passa dal 50-65% in condizioni convenzionali in assenza di solvente, ad oltre il 90% in scCO₂.



Schema 1

Questi risultati sono stati interpretati non solo attraverso le buone capacità solventi della scCO₂ per i reagenti impiegati (alcheni, aldeidi e nitroalcani), ma soprattutto grazie a particolari fenomeni di solvatazione in scCO₂ (*local density enhancement*) e alla elevata diffusività (D) e bassa viscosità (η) (rispettivamente $0.07 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{sec}$ e 0.01-0.03 MPa) della scCO₂, che permettono una più efficace penetrazione rispetto ai solventi tradizionali, dei materiali meso- e micro-porosi usati come supporti di catalizzatori solidi.

- (1) J. H. Clark, S. T. Taverner, *Org. Proc. Res. Develop.*, **2007**, *11*, 149-155
- (2) D. J. Adams, P. J. Dyson, S. T. Taverner, *In Chemistry in Alternative Reaction Media*, Wiley, 2004.
- (3) M. Selva, A. Perosa, M. Fabris, P. Canton, *Green Chem.* **2009**, *11*, 229-238
- (4) M. Fabris, C. Aquino, A. J. Ward, A. Perosa, T. Maschmeyer, M. Selva, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 315-321
- (5) R. Ballini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8520-8528